

【物件名】

特開平04-231346号公報

【添付書類】

9  260

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-231346

(43) 公開日 平成4年(1992)8月20日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F 1	扶新表示箇所
C 0 3 C 3/23		6971-4G		
	3/18	6971-4G		
H 0 1 M 6/18		A 7308-4K		

審査請求 未請求 請求項の数44(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-219413	(71) 出願人	591189694 エバレディ バッテリー カンパニー インコーポレーテッド EVEREADY BATTERY COMPANY INCORPORATED アメリカ合衆国ミズーリ州 63104 セント ルイス デエツカーボード スクエア (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)5月23日	(72) 発明者	ジエームズ アール アクリツジ アメリカ合衆国オハイオ州 44130-5805 ミドルバーグ ハイウーリン ドライブ 14240
(31) 優先権主張番号	584653	(74) 代理人	弁理士 斉藤 武彦 (外2名)
(32) 優先日	1990年9月18日		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 網目形成成分及び網目修飾成分としての $L\Delta I3\forall P\Delta O4\forall$ 及び $L1P\Delta O3\forall$ を基礎とするガラス質組成物

(57) 【要約】

【目的】 吸湿性が小さく取扱いが容易な無電解質から得られる、小型電池やマイクロ電池の固体状電解質として有用な、ガラス質固体組成物の提供。

【構成】 網目形成成分及び/または網目修飾成分として Li_2PO_4 、または $LiPO_3$ を含有する25℃でガラス質固体の組成物、その前駆物質固混合物、該混合物から該組成物の製造、及び該組成物を固体状電解質として用いる電気化学電池。

(2)

特開平4-231346

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 網目形成成分及び/または網目修飾成分としてLi、PO、またはLiPO、を含有する25℃でガラス質固体の組成物。

【請求項2】 網目修飾成分としてLi、Sをさらに含有する請求項1の組成物。

【請求項3】 網目形成成分としてP、Sをさらに含有する請求項1の組成物。

【請求項4】 網目形成成分としてP、Sをさらに含有する請求項2の組成物。

【請求項5】 網目ドバントをさらに含有する請求項1の組成物。

【請求項6】 網目ドバントをさらに含有する請求項3 *
 $x \text{ Li}_2\text{S}, y \text{ P}_2\text{S}_5,$

(式中、AはLi、PO、またはLiPO、であり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、x+yは0より大きく1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する先

【請求項13】 先駆物質混合物が式

- a. 0.66 Li₂S, 0.25 P₂S₅, 0.98 Li₂PO₄, 0.57 Li X.
 b. 0.61 Li₂S, 0.31 P₂S₅, 0.98 Li₂PO₄, 0.62 Li X.
 c. 0.67 Li₂S, 0.28 P₂S₅, 0.95 Li₂PO₄, 0.65 Li X.
 d. 0.14 Li₂S, 0.23 P₂S₅, 0.63 Li₂PO₄, 0.96 Li X.
 e. 0.25 Li₂S, 0.25 P₂S₅, 0.50 Li₂PO₄, 1.0 Li X.
 f. 0 Li₂S, 0.20 P₂S₅, 0.80 Li₂PO₄, 1.2 Li X.
 g. 0.61 Li₂S, 0.31 P₂S₅, 0.98 Li₂PO₄, 0.62 Li X.
 h. 0.67 Li₂S, 0.28 P₂S₅, 0.16 Li₂PO₄, 0.67 Li X.
 i. 0.65 Li₂S, 0.31 P₂S₅, 0.04 Li₂PO₄, 0.68 Li X.
 j. 0.50 Li₂S, 0.17 P₂S₅, 0.33 Li₂PO₄, 0.55 Li X.

から選ばれる請求項12の組成物。

【請求項14】 活性なアノード物質、活性なカソード物質及び電解質として25℃でガラス質固体の組成物を用いる電気化学電池であって、ガラス質固体制成物が網目ドバント、及び網目形成成分及び/または網目修飾成分としてLi、PO、またはLiPO、を含有する電気化学電池。

【請求項15】 活性アノード物質がリチウム、鋳、ナトリウム、カリウム及びルビジウムよりなる群から選ばれる請求項14の電気化学電池。

【請求項16】 アノードがリチウムまたはリチウム粉末である請求項15の電気化学電池。

【請求項17】 活性カソード物質がTiS₂、FeS₂、Sb₂S₃、MoS₂、TiS₂+MoS₂、ポリ(N-ビニルピロリドン) (PVP)+ヨウ素、PVP★
 $x \text{ Li}_2\text{S}, y \text{ P}_2\text{S}_5,$

(式中、AはLi、PO、またはLiPO、であり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する先

*の組成物。

【請求項7】 網目ドバントをさらに含有する請求項4の組成物。

【請求項8】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項5の組成物。

【請求項9】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項6の組成物。

【請求項10】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項7の組成物。

【請求項11】 式
 $(1-x-y) \text{ A}, z \text{ Li X}$

※駆物質混合物。

【請求項12】 請求項11の先駆物質混合物からガラス形成条件下で生成する25℃でガラス質固体の組成物。

【請求項13】 先駆物質混合物が式

★+ヨウ素+TiS₂、ハロゲンとの有機電荷移動錯体、及びMnO₂から選ばれる請求項14の電気化学電池。

【請求項18】 活性アノード物質がリチウムであり、カソードがTiS₂、導電剤、及びある量の電解質として用いられるガラス質固体制成物の混合物である請求項17の電気化学電池。

【請求項19】 アノードがリチウムまたはリチウム粉末である請求項18の電気化学電池。

【請求項20】 ガラス質組成物の網目修飾成分としてLi、Sを用いる請求項14の電気化学電池。

【請求項21】 ガラス質組成物の網目形成成分としてP、Sを用いる請求項14の電気化学電池。

【請求項22】 ガラス質組成物の網目形成成分としてP、Sを用いる請求項20の電気化学電池。

【請求項23】 ガラス質組成物が式

$(1-x-y) \text{ A}, z \text{ Li X}$

x+yは0より大きく1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する先駆物質混合物に相当する前駆物質混合物からガラス形成

(3)

特開平4-231345

条件下で生成する請求項14の電気化学電池。

【請求項24】 電池が100ミクロンより小さい厚さのマイクロ電池である請求項23の電気化学電池。

【請求項25】 基体上に支持されたスパッターした金属膜接点、該金属フィルム接点と接触させたスパッターしたフィルムカソード層、該カソード及び接点上にスパッターした電解質層、及び該電解質層上に付着させた電着アノード層及び別個の金属フィルム接点よりなる請求項24の電気化学電池。



に相当する前駆物質混合物からガラス形成条件下で生成する請求項26の電気化学電池。

【請求項28】 動力源として請求項25のマイクロ電池を用いるデバイス。

【請求項29】 動力源として請求項27のマイクロ電池を用いるデバイス。

【請求項30】 網目形成成分、網目修飾成分及び網目※



(式中、AはLi、PO、またはLiPOであり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0より大きく1より小さい実数であり、※は★

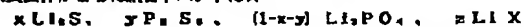
- a. 0.66 Li₂S, 0.18 P₂S₅, 0.08 Li₂PO₄, 0.57 LiX.
 b. 0.61 Li₂S, 0.31 P₂S₅, 0.08 Li₂PO₄, 0.62 LiX.
 c. 0.67 Li₂S, 0.18 P₂S₅, 0.08 Li₂PO₄, 0.65 LiX.
 d. 0.14 Li₂S, 0.23 P₂S₅, 0.63 Li₂PO₄, 0.98 LiX.
 e. 0.25 Li₂S, 0.25 P₂S₅, 0.50 Li₂PO₄, 1.0 LiX.
 f. 0 Li₂S, 0.30 P₂S₅, 0.80 Li₂PO₄, 1.2 LiX.
 g. 0.61 Li₂S, 0.31 P₂S₅, 0.08 Li₂PO₄, 0.62 LiX.
 h. 0.57 Li₂S, 0.29 P₂S₅, 0.14 Li₂PO₄, 0.57 LiX.
 i. 0.65 Li₂S, 0.31 P₂S₅, 0.04 Li₂PO₄, 0.65 LiX.
 j. 0.50 Li₂S, 0.17 P₂S₅, 0.33 Li₂PO₄, 0.55 LiX.

から選ばれる請求項31の方法。

【請求項33】 網目形成成分及び/または網目修飾成分としてLi₂PO₄またはLiPO₂を含有する無機組成物をスパッターすることを特徴とするガラス質固体フィルムを製造する方法。【請求項34】 ガラス質固体のための網目修飾成分としてLi₂Sを用いる請求項33の方法。【請求項35】 ガラス質固体のための網目形成成分としてP₂S₅を用いる請求項33の方法。【請求項36】 ガラス質固体のための網目形成成分としてP₂S₅を用いる請求項34の方法。

【請求項37】 ガラス質固体質さらに網目ドバントによって形成される請求項33の方法。

【請求項38】 ガラス質固体がさらに網目ドバントに★



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及

★項24の電気化学電池。

【請求項26】 電解質層上に保護層を付着させ、アノード層を保護層と接触して蒸着した請求項25の電気化学電池。

【請求項27】 接点がクロムであり、カソードが活性物質としてのTl₂S₃から構成され、アノードが活性物質としてのリチウム金属から構成され、保護層がLiIから構成され、及び電解質が式

【請求項31】 前駆物質混合物が式



(式中、AはLi、PO、またはLiPOであり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0より大きく1より小さい実数であり、※は★

【請求項32】 前駆物質混合物が式



(式中、AはLi、PO、またはLiPOであり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0より大きく1より小さい実数であり、※は★

【請求項33】 網目形成成分及び/または網目修飾成分としてLi₂PO₄またはLiPO₂を含有する無機組成物をスパッターすることを特徴とするガラス質固体フィルムを製造する方法。【請求項34】 ガラス質固体のための網目修飾成分としてLi₂Sを用いる請求項33の方法。【請求項35】 ガラス質固体のための網目形成成分としてP₂S₅を用いる請求項33の方法。【請求項36】 ガラス質固体のための網目形成成分としてP₂S₅を用いる請求項34の方法。

【請求項37】 ガラス質固体質さらに網目ドバントによって形成される請求項33の方法。

【請求項38】 ガラス質固体がさらに網目ドバントに★



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及

★よって形成される請求項35の方法。

【請求項39】 ガラス質固体がさらに網目ドバントによって形成される請求項35の方法。

【請求項40】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項37の方法。

【請求項41】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項38の方法。

【請求項42】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項39の方法。

【請求項43】 式



(式中、AはLi、PO、またはLiPOであり、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及

★よって形成される請求項35の方法。

【請求項44】 ガラス質固体がさらに網目ドバントによって形成される請求項35の方法。

【請求項45】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項37の方法。

【請求項46】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項38の方法。

【請求項47】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項39の方法。

【請求項48】 式



(式中、AはLi、PO、またはLiPOであり、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及

★よって形成される請求項35の方法。

【請求項49】 ガラス質固体がさらに網目ドバントによって形成される請求項35の方法。

【請求項50】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項37の方法。

【請求項51】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項38の方法。

【請求項52】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項39の方法。

【請求項53】 式



(式中、AはLi、PO、またはLiPOであり、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及

★よって形成される請求項35の方法。

【請求項54】 ガラス質固体がさらに網目ドバントによって形成される請求項35の方法。

【請求項55】 網目ドバントがLiCl、LiBr、LiI及びLiFよりなる群から選ばれる請求項37の方法。

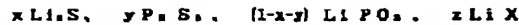
(4)

特開平4-231346

5

6

【請求項44】 式



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及びyはx-0.33より小さいかまたはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当するガラス質組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガラス質組成物及び固体電解質としてのそれらの使用に関する。

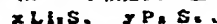
【0002】

【発明の背景】 室温で固体で、電気絶縁性で(electrically insulative)、イオン伝導性である(ionically conductive)組成物は固体電解質として用いることができる。これらの電解質は液体電解質が不利である電池に望ましい。このような電池の例は長期貯蔵され、液体電解質を抜いた小型電池である。別の例は固体状マイクロ電池の製造にみることが出来る。

【0003】 固体電解質は液体電解質より低い導電率しか示さないが、低い電流で動作するデバイス(センサー、装置)や回路で用いることができる。

【0004】 固体電解質の例は金属塩及びガラス質固体組成物である。金属塩固体電解質の例は式: $AgI-MCN-AgCN$ (式中、Mはカリウム、ルビジウム、セシウムまたはそれらの混合物である)で示される化合物を包含する。

【0005】 ガラス質固体組成物、もしくはガラス網、は一般に網目形成成分(network former)、網目修飾成分(network modifier)及び網目ドパント(network dopant)より構成される。網目形成成分は不規則構造の巨大分子網状構造を提供する。網目修飾成分は網目形成成分の巨大分子網状構造中に移入するイオン化合物である。網目ドパントは網目構造に移動性カチオンを提供する。典型的にはこれらのガラス前駆物質は、粉末形態で、一緒にし、それらがすべて溶融するように十分加熱し、ついで冷却してガラス質固体を生成させる。酸化リン-硫



(式中、Aは Li_2PO_3 または $LiPO_3$ であり、Xはハロゲン、すなわちI、Br、ClもしくはFであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、x+yは0より大きく1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する混合物に関する。

【0012】 さらに別の面によると、本発明は上述の前駆物質混合物からガラス形成条件下で生成させた25℃でガラス質固体の組成物に関する。さらに別の面によると、本発明は活性アノード物質、活性カソード物質及び

・化リン網目形成成分を用いるガラス質固体組成物の例は式



【式中、XはLiBr、LiCl、LiF、LiI、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、 Li_2SO_3 及び Li_2SiO_3 よりなる群から選ばれるドパントであり、aは10-bで表され、bは0より大で10より小であり(ただし、bが8の場合、aは3になることができる); c及びdは0〜約4であって、c及びdが共に0より大である場合にはd=4-cであり、cもしくはdが0の場合、それぞれdもしくはcは0より大であり; eは0〜約7である]に相当する。

【0006】 網目形成成分は P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 P_2O_3 、 P_2O_4 、 P_2O_5 、 P_2O_3 、 P_2O_4 、 P_2O_5 、 P_2O_3 、 P_2O_4 、 P_2O_5 、 P_2O_3 、 P_2O_4 、 P_2O_5 、 P_2O_3 及び P_2O_4 から選ばれ、 P_2O_5 を P_2O_3 と混合し加熱することにより生成する。網目修飾成分は Li_2S 及び Li_2O から選ばれる。

【0007】 これらの電解質は望ましい導電率を示すが、 Li_2O 及び P_2O_3 が非常に吸湿性強いので、上記化合物からガラス質固体を得ることは困難である。従ってこのような化合物の使用は抑制される。

【0008】 取扱いが容易な原料物質を用いて製造でき、許容し得る特定の導電率を示す新規なガラス質固体組成物があれば望ましい。

【0009】

【発明の概要】 本発明は網目形成成分及び/または網目修飾成分として Li_2PO_3 または $LiPO_3$ を含む25℃でガラス質固体の組成物に関する。

【0010】 別の面において、本発明は酸化リン、網目形成成分としての Li_2PO_3 もしくは $LiPO_3$ 、任意的網目修飾成分としての Li_2S 、及び網目ドパントとしての LiI 、 $LiBr$ 、 $LiCl$ 及び LiF よりなる群から選ばれる成分からガラス形成条件下に生成させたガラス質生成物よりなる25℃でガラス質固体の組成物に関する。

【0011】 別の面によると、本発明は式



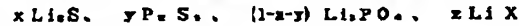
固体電解質としての上述のガラス質固体組成物を用いる電気化学電池に関する。さらに別の面によると、本発明は100ミクロンより薄い厚さのマイクロ電池に関する。マイクロ電池は基体上に支持されたスパッタした金属膜電極、鍍金膜フィルム電極と接触させたスパッタしたフィルムカソード層、炭カソード及び電極上にスパッタした上記ガラス質固体組成物のフィルム、及び該電解質層上に付着させた電極アノード層及び別個の金属フィルム電極より構成される。

【0013】 また、本発明はガラス質固体組成物を製造

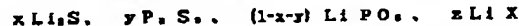
(5)

特開平4-291946

する方法に因する。この方法は網目形成成分、網目修飾成分及び網目ドバントの混合物を融解混合物を溶解するに十分な温度に加熱することよりなる。ついでこの融解混合物



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、sは0.55以上で1.2以下の実数であり、及びそこにおいてyは0.2x+0.2より小さいかまたは



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及びyはx-0.83より小さいかまたはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当するガラス質組成物に関する。本発明のガラス質組成物においては網目形成成分のソース(sources)としてオルトリン酸リチウムLi₂PO₃、及びメタリン酸リチウムLi₂PO₃、及び任意的な網目修飾成分を用いることにより、従来の組成物で用いられていた網目形成成分としてのP₂O₅、及び網目修飾成分としてのLi₂Oを使用することの不利を省くことができる。さらに、Li₂PO₃、及びLi₂PO₃は網目形成成分としても網目修飾成分としても用いることができ、網目構造(network)への複数の単一のソースを与えることができる。本組成物はそれらを電解質として用いることを可能にする特定の導電率を有する。

[0015]

[発明の詳しい開示] ガラス質固体組成物はガラス状非結晶性固体である組成物である。本発明の組成物は25℃でガラス質の固体である。オルトリン酸リチウムLi₂PO₃、またはメタリン酸リチウムLi₂PO₃は網目形成成分及び/または網目修飾成分として用いられる。それらは網目形成成分と網目修飾成分とを兼ねるものとして用いることもできるし、他の形成成分及び修飾成分と共に用いることもできる。これらの化合物はガラス網状構造に酸素を供給する。それらが酸素の唯一の供給源であることが好ましい。酸化リンを追加の網目形成成分として用いることができる。用いるLi₂PO₃、及びLi₂PO₃の量は用いられる酸化リン及び追加の網目修飾成分の量によって変化する。

[0016] オルトリン酸リチウムはH₃PO₄とLiOHの反応によって容易に製造することができ、また商業上容易に入手し得る。メタリン酸リチウムはH₂PO₄とLiOHとの反応によって容易に製造することができ、また商業上容易に入手し得る。酸化リンP₂O₅はリンとイオウの反応によって製造され、また商業上容易に入手し得る。酸化リチウムLi₂Sを追加の網目修飾成分としてオルトリン酸リチウム及びメタリン酸リチウムと共に用いることができる。酸化リチウムは商業上容易に入手し得る。他の修飾成分、例えば酸化リチウムも

* 化合物を25℃に冷却する。網目形成成分及び/または網目修飾成分としてメタリン酸リチウムまたはオルトリン酸リチウムを用いる。さらに、本発明は式



またはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当するガラス質組成物に関する。

[0014] 別の面によると、本発明は式

20 同様に用いることができるが、酸化リチウムが好ましい。用いる酸化リチウムの量は用いる酸化リン、オルトリン酸リチウム及びメタリン酸リチウムの量に従って変化する。本発明で用いる網目ドバントはハロゲン化リチウム、すなわちヨウ化リチウムLiI、臭化リチウムLiBr、酸化リチウムLiCl及びフッ化リチウムLiFである。ドバントは本組成物の導電率を高めるのに有効な量用いる。

[0017] 本発明のガラス質固体組成物はガラス形成条件下に製造する。かかる条件はガラスもしくはガラス質組成物を製造するための既知の方法の条件である。かかる通常の方法の1つは前駆物質を溶解する方法である。例えば、網目形成成分、網目修飾成分及び網目ドバントの前駆物質を、粉末形態で、混合し、ついでこれを溶解して溶解組成物を生成させるに十分な温度に加熱して組成物を製造できる。ついで溶解組成物を冷却してガラスもしくはガラス質組成物を生成させる。具体的には、その雰囲気(atmosphere)が乾燥している(例えば10ppmより少ない水分しか含まない)不活性雰囲気箱(an inert atmosphere box)の中で前駆物質をブレンドする。混合物をペレット化し、溶解温度に耐えることができ、一端が開放された管に入れる。開放端に栓をし、ペレット化したガラス前駆物質を含む管を不活性雰囲気箱から取り出し、真空にし、開放端を共に溶融し、たたみ込ませる(collapse)ことにより密封する。ついで真空の密封管を混合物を溶解するに十分な温度に加熱する。一般に950℃以上の温度が十分である(Generally, above 950°C is sufficient)。混合物をこの温度で15分加熱し、ついで温度を室温下まで約750℃にし、15分維持する。溶解固体電解質を含有する管を冷水中で急冷して約25℃にする。ガラス状固体電解質を含有するシリカ管をついで不活性雰囲気箱に戻し、溶融し、固体電解質を回収し電気化学電池での使用に備える。このガラス質組成物塊(these bulk vitreous composition)は約0.75×10⁻⁴ S/cmより大なる比導電率を示すことができる。

[0018] 別の方法によると、ガラス質組成物をスパッターリングプロセス(sputtering process)によって製造することができる。この方法で

(6)

特開平4-231348

9

10

は目標物を、粉末化した前駆体の圧縮した混合物から製造する。これを真空に入れ、イオン化ガス、例えばアルゴンを用いてこのものからガラス質組成物のフィルムをスパッターする。スパッターしたフィルムガラス質組成物*

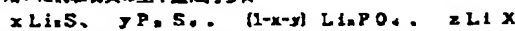


(式中、AはLi, PO₄またはLiPO₄であり、Xはハロゲン、すなわちI, Br, ClもしくはFであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、x+yは0より*

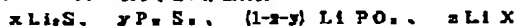
- | |
|--|
| a. 0.66 Li ₂ S, 0.34 P ₂ S ₆ , 0.00 Li ₂ PO ₄ , 0.57 LiX. |
| b. 0.61 Li ₂ S, 0.31 P ₂ S ₆ , 0.08 Li ₂ PO ₄ , 0.52 LiX. |
| c. 0.57 Li ₂ S, 0.28 P ₂ S ₆ , 0.05 Li ₂ PO ₄ , 0.65 LiX. |
| d. 0.14 Li ₂ S, 0.23 P ₂ S ₆ , 0.53 Li ₂ PO ₄ , 0.96 LiX. |
| e. 0.26 Li ₂ S, 0.25 P ₂ S ₆ , 0.50 Li ₂ PO ₄ , 1.00 LiX. |
| f. 0 Li ₂ S, 0.20 P ₂ S ₆ , 0.80 Li ₂ PO ₄ , 1.20 LiX. |
| g. 0.61 Li ₂ S, 0.31 P ₂ S ₆ , 0.08 Li ₂ PO ₄ , 0.52 LiX. |
| h. 0.57 Li ₂ S, 0.28 P ₂ S ₆ , 0.14 Li ₂ PO ₄ , 0.57 LiX. |
| i. 0.65 Li ₂ S, 0.31 P ₂ S ₆ , 0.04 Li ₂ PO ₄ , 0.58 LiX. |
| j. 0.60 Li ₂ S, 0.17 P ₂ S ₆ , 0.33 Li ₂ PO ₄ , 0.58 LiX. |

(式中、Xはハロゲンであり、好ましくはIまたはBrである)に相当する前駆物質混合物から生成される。

【0020】他の好ましい組成物は以下の式を有し得る。これらの式は用いる前駆物質の量に応じて記載されているが、この式は、用いた前駆物質の量に拘束*



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数であり、及びそこにおいてyは0.2x+0.2より小さいかまたは*

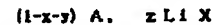


(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及びyはx-0.33より小さいかまたはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当する。

【0021】本発明のガラス質組成物は電気化学電池の電解質として有用である。かかる電池は活性アノード物質、活性カソード物質及び電解質より構成される。適当な活性アノード物質は、リチウム、銀、ナトリウム、カリウム及びルビジウムを含む。これらの物質は合金としてまたは純粋金属として用いる。アノードはまたは粉末形態で用いることができる。好ましいアノードはリチウム金属及びリチウム合金である。適当な活性カソード物質はTIS₂, FeS₂, Sb₂S₃, MoS₂, TIS₂+MoS₂, ハロゲンとの有機電荷移動錯体、及びMnO₂を含む。好ましくはTIS₂を活性カソード物質として用いる。TIS₂はチタンスポンジと界面イオンとを反応させることによって製造される。TIS₂はまた、例えばデグッサ(Degussa 60

※値は約 $1 \times 10^{-6} S/cm^2$ より大なる比導電率を示すことができる。

【0019】本発明のガラス質組成物は式



※値は約1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する前駆物質混合物から生成させる。本発明の好ましいガラス質組成物組成物は式

- | |
|--|
| a. 0.66 Li ₂ S, 0.34 P ₂ S ₆ , 0.00 Li ₂ PO ₄ , 0.57 LiX. |
| b. 0.61 Li ₂ S, 0.31 P ₂ S ₆ , 0.08 Li ₂ PO ₄ , 0.52 LiX. |
| c. 0.57 Li ₂ S, 0.28 P ₂ S ₆ , 0.05 Li ₂ PO ₄ , 0.65 LiX. |
| d. 0.14 Li ₂ S, 0.23 P ₂ S ₆ , 0.53 Li ₂ PO ₄ , 0.96 LiX. |
| e. 0.26 Li ₂ S, 0.25 P ₂ S ₆ , 0.50 Li ₂ PO ₄ , 1.00 LiX. |
| f. 0 Li ₂ S, 0.20 P ₂ S ₆ , 0.80 Li ₂ PO ₄ , 1.20 LiX. |
| g. 0.61 Li ₂ S, 0.31 P ₂ S ₆ , 0.08 Li ₂ PO ₄ , 0.52 LiX. |
| h. 0.57 Li ₂ S, 0.28 P ₂ S ₆ , 0.14 Li ₂ PO ₄ , 0.57 LiX. |
| i. 0.65 Li ₂ S, 0.31 P ₂ S ₆ , 0.04 Li ₂ PO ₄ , 0.58 LiX. |
| j. 0.60 Li ₂ S, 0.17 P ₂ S ₆ , 0.33 Li ₂ PO ₄ , 0.58 LiX. |

★ず、得られるガラスもしくはガラス質組成物そのものに於てはまるものであることが記載されるべきである。オルトリン酸リチウムLi₂PO₄についてはこの組成物は式

★たはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当する。メタリン酸リチウムLiPO₄についてはこの組成物は式

a) 社、フランクフルト、熟から商業上入手できる。

【0022】本ガラス質組成物を塊りの形態(bulk form)で用いる電気化学電池については、カソードは活性カソード物質、電解質、及び電解質として用いる少量の本ガラス質組成物よりなる。適当な電解質は炭素、グラファイト、ニッケル等の金属の粉末を含む。マイクロ電池についてはカソードは活性物質のみから構成されたスパッターされたフィルムであることが好ましい。

【0023】電解質としてガラス質組成物を用いるマイクロ電池の1つの好ましいタイプはTIS₂カソード及びリチウム金属アノードを用いる。これらのマイクロ電池は厚さが100ミクロンより薄く、好ましくは75ミクロンより薄い。このようなマイクロ電池を製造するために金属フィルムをスパッターすることによって基体(substrate)に金属接点を付着させる。基体は電気絶縁性の固体支持物質である限りいずれのものでもよく、例えばガラス、プラスチック、樹脂が用いられる。導電性でスパッターし得るいずれの金属も用い得

(7)

特開平4-231346

11

る。好ましい例は白金及びクロムである。TIS₂のフィルムを金属接点 (metallic contact) 上にスパッターする。ついで、TIS₂フィルム及びクロム接点の部分を被覆するようにガラス質組成物を付着させる。このガラス質組成物は、粉末化した前駆物質、すなわち網目形成成分、網目修飾成分及びドバントの圧縮混合物よりなる目標物質 (target) を形成し、ついでFRマグネトロンスパッターリング法を用いてマスク (mask) を通してガラス質組成物の層を付着させることによって製造する。好ましくは、この電解質層上に保護層を付着させる (be deposited)。¹⁰ この保護層はリチウムアノードを電解質との反応から保護する。電解質とリチウムに対し比較的に非反応性でイオン伝導性であるいずれの物質も用い得る。好ま

0.1Li₂S, 0.20P₂S₅, 0.80Li₂PO₄, 1.2LiI

に相当する前駆物質混合物から製造される。他の場合についていうと、電解質中にイオンが全くないことが好ましいこともある。マイクロ電池は2.5Vの開路電圧を示し、少なくとも8マイクロアンペア/cm²の電流密度で1.8Vカットオフに約90%の放電効率 (discharge efficiency) を示す。このように、これらの電池はコンピューターチップ中の記憶バックアップ (memory back up) 等のマイクロデバイスにおいて、また医学、生物学及び環境工業において使用される蓄電素子等のセンサーにおいて用いることができる。

【0025】

【実施例】以下の実施例は本発明を説明するものであり、その範囲を限定するものではない。

実施例1

網目修飾成分としてLi₂S 0.66モル、網目形成成分としてP₂S₅ 0.28モル及びLi₂PO₄ 0.08モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.67モルを用いてガラス質組成物を製造する。各成分は粉末形態であり、混合し、溶融シリカ管中に真空中密封する。この混合物を950℃で15分、ついで750℃で15分加熱する。生じる溶融組成物を急冷して25℃にしてガラス質組成物を得る。この組成物は25℃での導電率が $5.9 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ であり、活性化エネルギーが0.29eVである。

【0026】**実施例2**

網目ドバントとしてLiIに代えてLiBr 0.67モルを用いる以外実施例1と同じ前駆物質を用い同じ方法に従ってガラス質組成物を製造する。この組成物は25℃での導電率が $2.4 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ であり、活性化エネルギーが0.36eVである。

実施例3

網目修飾成分としてLi₂S 0.61モル、網目形成成分としてP₂S₅ 0.31モル及びLi₂PO₄ 0.08モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.62

12

モルを用いてガラス質組成物を製造する。各成分は粉末形態であり、混合し、溶融シリカ管中に真空中密封する。この混合物を950℃で15分、ついで750℃で15分加熱する。この溶融混合物を25℃に急冷する。得られるガラス質組成物は25℃での導電率が $5.6 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ で活性化エネルギーが0.29eVである。²⁰

【0024】マイクロ電池に使用するのに好ましいガラス質組成物は低いイオン含有量を有する。1つの好ましい電解質組成物は式

0.1Li₂S, 0.20P₂S₅, 0.80Li₂PO₄, 1.2LiI

モルを用いてガラス質組成物を製造する。各成分は粉末形態であり、混合し、溶融シリカ管中に真空中密封する。この混合物を950℃で15分、ついで750℃で15分加熱する。この溶融混合物を25℃に急冷する。得られるガラス質組成物は25℃での導電率が $5.6 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ で活性化エネルギーが0.29eVである。

【0027】**実施例4**

網目修飾成分としてLi₂S 0.61モル、網目形成成分としてP₂S₅ 0.31モル及びLi₂PO₄ 0.08モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.62モルを用いてガラス質組成物を製造する。実施例3に記載した方法に従って組成物を製造する。得られる組成物は25℃での導電率が $3.3 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ で活性化エネルギーが0.34eVである。³⁰

実施例5

網目修飾成分としてLi₂S 0.67モル、網目形成成分としてP₂S₅ 0.29モル及びLi₂PO₄ 0.14モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.67モルを用いて実施例3に記載した方法に従ってガラス質組成物を製造する。この組成物は25℃での導電率 $2.3 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ で活性化エネルギーが0.34eVである。

【0028】**実施例6**

リチウムアノード、活性カソード物質としてのTIS₂及び電解質としての実施例1のガラス質組成物を用いて電気化学電池を製造する。電池のサイズは外径0.787インチで高さ0.061インチである。TIS₂約0.17gと実施例1のガラス質組成物約0.11gを混合してカソード配合物を製造する。カソードは外径約0.63インチで放電容量約40mAhである。電解質ディスクとして約0.1gのガラス質組成物を用いる。このディスクの直径は約0.64インチである。いくつかの電池を10Kオーム、15Kオーム及び30Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電させる。⁴⁰

(8)

特開平4-231346

13

10Kオームでの平均性能は11.1mAh放電容量であり、このことは理論入力(input)の27.3%の効率であることを示している。ミッドライフ放電電圧(midlife discharge voltage) (MLV) は1.97ボルトである。15Kオームでは平均性能は17.2mAh放電容量であり、43%の効率を示す。MLVは1.94ボルトである。30Kオームでは平均性能は34.4mAh放電容量であり、85%の効率を示す。MLVは0.2ボルトである。

[0029] 実施例7

実施例6の電解質及びカソード配合物、及びLi箔アノードに代えてLi粉末アノードを用いて電気化学電池を製造する。いくつかの電池を7.5Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電させる。平均性能は28.3mAh放電容量であり、理論入力の70.7%の効率を示す。MLVは1.94ボルトである。

[0030] 実施例8

Li箔アノード、TIS: 活性カソード物質、及び電解質として実施例2の組成物を用いて電気化学電池を製造する。カソードはTIS: 約0.17gと実施例2の組成物約0.11gの混合物である。電池サイズは実施例8におけると同じである。カソードは直径約0.64インチで容量約40mAhである。電解質として実施例2の組成物約0.09gを用いる。電解質ディスクは直径約0.64インチである。いくつかの電池を10Kオーム、15Kオーム及び30Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電させる。10Kオームで、電池の平均性能は6.2mAh放電容量であり、理論入力の15.5%の効率を示す。MLVは2.0ボルトである。15Kオームで平均性能は10.5mAh放電容量であり、26.2%の効率を示す。MLVは1.96ボルトである。30Kオームでは平均性能は25.6mAh放電容量であり、64%の効率を示す。MLVは1.94ボルトである。

[0031] 実施例9

実施例8と同様なカソード配合物及び電解質を用いて電気化学電池を製造する。アノードはLi粉末である。電池を15Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電する。平均性能は69%の効率を示す27.3mAh放電容量である。MLVは1.96ボルトである。

実施例10

Li箔アノード、TIS: 活性カソード物質及び電解質として実施例4の組成物を用いて電気化学電池を製造する。カソード配合物はTIS: 約0.16gと実施例4の電解質組成物約0.14gである。カソードは直径約0.63インチで容量約40mAhである。固体電解質ディスクとして実施例4の組成物約0.1gを用いる。このディスクの直径は約0.64インチである。電池を30Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電する。平均性能は84%の効率を示す38.6mAhの放

14

電容量である。MLVは2.05ボルトである。

[0032] 実施例11

Li箔アノード、TIS: 活性カソード物質、及び電解質として実施例5の組成物を用いて電気化学電池を製造する。TIS: 約0.18g及び実施例5の電気化学電池約0.12gからカソード配合物を製造する。カソードは直径約0.63インチで容量約44mAhである。実施例5の組成物約0.11gを固体電解質として用いる。電解質ディスクは直径約0.64インチである。電池を30Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電する。テストした3つの電池の平均性能は理論入力の61%の効率を示す27mAh放電容量である。MLVは1.87ボルトである。

[0033] 実施例12

適切なマスクを通して種々の層を付着させることによりマイクロ電池を製造する。MRC9093スパッターリング系を用いてスパッターした層を付着させる。マイクロ電池は水分が5ppmより少ない乾燥不活性雰囲気(Ar雰囲気)下に構築する。まず、DCマグネトロンスパッターリング層を用いマスクを通して基体上にクロム目録物(target)からスパッターリングによってクロム層を付着させる。RFマグネトロンスパッターリング層を用いてクロム層及び基体上にマスクを通してTIS: 目録物をスパッターする。TIS: スパッターしたフィルムのg/cm³である。P: S: O: 20モル、Li: PO: 0.8モル及びLiI: 1.2モルの圧縮混合物の目録物を形成することによりガラス質電解質組成物を製造する。網目形成成分及び網目修飾成分を兼ねるものとしてLi: PO: を用いる。RFマグネトロンスパッターリング層を用いて目録物をスパッターすることによりTIS: カソード上にガラス質固体電解質層を付着させる。電解質層上にLiIのフィルムを蒸着しこれを完全に被覆する。このフィルムは保護層を形成する。最後に、LiI層の一部の上と別箇のクロム接点の上にリチウム金属アノード層を真空蒸着する。リチウムアノードは厚さ1~2ミクロンである。電池全体の厚さは約10ミクロンである。この電池は開路電圧2.6Vであり、8マイクロアンペア/cm²で放電した場合、1.8Vカットオフまで5時間より長い間90%より大なる放電効率を示す。複合インピーダンス分光分析法(complex impedance spectroscopy)によって測定した電池の内部抵抗は約750オームである。

[0034] この電池を溶存酸素センサーに取り付ける。銀/塩化銀対向電極を作るために、センサーは塩化銅化したシルクスクリーニングした銀電極(a chlorided silk screened silver electrode)によって取り囲まれたシルクスクリーニングした金作電極(a silk screened gold working elect

15

rode) よりなる。マキシム・インテグレートド・プロダクツ (Maxim Integrated Products) からの MAX883 電圧調整器チップ (voltage regulator chip) を電池と組合せて用いてセンサー電極に正確な電圧 (correct voltage) を供給しかつ調整する。センサーは電池から 7~8 マイクロアンペア供給を受け、溶液中の酸素濃度に 1~14 ppm に亘って直線応答を示す。

【0035】

【発明の効果】本発明のガラス質固体組成物においては、網目形成成分のソースとしてオルトリン酸リチウム Li_3PO_4 、及びメタリン酸リチウム Li_2PO_4 、及び任意的な網目修飾成分を用いることにより、従来の組成物で用いられていた網目形成成分としての P_2O_5 、及び網目修飾成分としての Li_2O を使用することの不利点 (強い吸湿性) をさけることができる。さらに、 Li_3PO_4 、及び Li_2PO_4 は網目形成吸湿性) をさけることができる。さらに、 Li_3PO_4 、及び Li_2PO_4 は網目形成成分としても網目修飾成分としても用いることができ、網目構造への酸素の単一のソースを与えることができる。本組成物はそれらを小型電池やマイクロ電池の固体

(B)

特開平4-231346

10

状電解質として用いることを可能にする特定の導電率を有する。

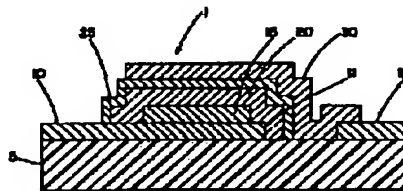
【図面の簡単な説明】

【図1】好ましいマイクロ電池1を示す。マイクロ電池1はクロム接点10及び12を取り付けた基体5を含む。TIS: カソード15はクロム接点10と接触している。ガラス質固体電解質20はTIS: カソード15を完全に被覆し、かつクロム接点10の端11を被覆する。LII保護層25はガラス質固体電解質20を完全に被覆する。LIIアノード層30は保護層25を部分的に被覆し、かつクロム接点12と接触してマイクロ電池1を完成させる。

【符号の説明】

1	マイクロ電池
5	基体
10, 12	クロム接点
11	クロム接点の端
15	TIS: カソード
20	ガラス質固体電解質
25	LII保護層
30	LIIアノード層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ステイーブン デイ ジョーンズ
アメリカ合衆国オハイオ州 44039 ノー
ス リンジビル パーチ ストリート
5482

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-231346**
(43)Date of publication of application : **20.08.1992**

(51)Int.Cl. C03C 3/23
C03C 3/16
H01M 6/18

(21)Application number : **03-219413** (71)Applicant : **EVEREADY BATTERY CO INC**
(22)Date of filing : **23.05.1991** (72)Inventor : **AKRIDGE JAMES R**
JONES STEVEN D

(30)Priority
Priority number : **90 584553** Priority date : **18.09.1990** Priority country : **US**

(54) VITREOUS COMPOSITION BASED ON LITHIUMPHOSPHATE (Li3PO4 AND LiPO3) AS NETWORK FORMING COMPONENT AND NETWORK MODIFYING COMPONENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a vitreous solid composition useful as the solid state electrolyte of a small-sized cell and a microcell obtained from the easily handleable precursor of small hygroscopicity.

CONSTITUTION: This composition of a vitreous solid at 25° C containing Li3PO4 or LiPO3 as a network forming component and/or a network modifying component, the precursor mixture, the manufacture of the composition from the reixture and an electro-chemical cell using the composition as the solid state electrolyte are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-231346

(43)Date of publication of application : 20.08.1992

(51)Int.Cl.

C03C 3/23

C03C 3/16

H01M 6/18

(21)Application number : 03-219413

(71)Applicant : EVEREADY BATTERY CO INC

(22)Date of filing : 23.05.1991

(72)Inventor : AKRIDGE JAMES R
JONES STEVEN D

(30)Priority

Priority number : 90 584553 Priority date : 18.09.1990 Priority country : US

(54) VITREOUS COMPOSITION BASED ON LITHIUMPHOSPHATE (Li_3PO_4 AND LiPO_3) AS NETWORK FORMING COMPONENT AND NETWORK MODIFYING COMPONENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a vitreous solid composition useful as the solid state electrolyte of a small-sized cell and a microcell obtained from the easily handleable precursor of small hydroscopicity.

CONSTITUTION: This composition of a vitreous solid at 25°C containing Li_3PO_4 or LiPO_3 as a network forming component and/or a network modifying component, the precursor mixture, the manufacture of the composition from the reixture and an electro-chemical cell using the composition as the solid state electrolyte are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.